

ADSORPTION MODEL OF Mn^{2+} , Cd^{2+} and Hg^{2+} IN THE WATER - SEDIMENT SYSTEMS ALONG CODE RIVER, YOGYAKARTA

Model Adsorpsi Mn^{2+} , Cd^{2+} dan Hg^{2+} dalam Sistem Air-Sedimen di Sepanjang Sungai Code, Yogyakarta

Muzakky

Centre of Accelerator Technology and Material Process, National Nuclear Energy Agency, Yogyakarta.
Jl. Babarsari Kotak Pos 6101ykbk, Yogyakarta, 55281

Received 29 January 2008; Accepted 2 June 2008

ABSTRACT

Prediction of adsorption model of Mn^{2+} , Cd^{2+} and Hg^{2+} in water-sediment systems along Code river, Yogyakarta has been experimentally investigated. The aim of this investigation is to predict the transfer models based on isotherm adsorption of Mn^{2+} , Cd^{2+} and Hg^{2+} metal ions from water into sediment. In addition, this investigation is expected to be able to inform the initial condition of Code river, dynamics, and the fate of Mn^{2+} , Cd^{2+} and Hg^{2+} ions from upstream to downstream. Based on the investigation the transfer of Mn^{2+} and Cd^{2+} ions into sediment follows Langmuir adsorption model, with the coefficient determination (R^2) of 0,9916 and 0,9799, while the value of the adsorption energy are 20,95 kJ/mol and 16,85 kJ/mol. The transfer of Hg^{2+} ion tend to follow Freundlich adsorption model. From the adsorption energies, it is proven that Mn^{2+} ion was chemically sorpted into the sediment, while Cd^{2+} ion will tend to be physically sorpted into the sediment. The binding strength of which is in the order of $Mn^{2+} > Cd^{2+}$ and the adsorption energy of Hg^{2+} ion could not be determined.

Keywords: adsorption model, chemically sorpted, physically sorpted.

PENDAHULUAN

Pencemaran di lingkungan perairan sungai dapat terjadi antara lain, (1) karena masih kurangnya peraturan pemerintah yang jelas tentang fungsi dan kegunaan sungai, dan (2) masih kurangnya kesadaran masyarakat terhadap kelestarian lingkungan perairan sungai sehingga sungai sering dimanfaatkan sebagai tempat pembuangan akhir limbah rumah tangga atau kegiatan industri. Kreteria lingkungan sungai yang sehat harus memenuhi baku mutu air yang ditetapkan oleh pemerintah, seperti PP no 20 tahun 1990 [1]. Berdasarkan hasil monitoring oleh Departemen Pekerjaan Umum, Balai Pengelolaan Sumber Daya Air (PSDA) Progo-Opak-Oyo-Code tahun 2005 [2]. Kualitas sungai Code secara umum hampir seluruhnya masuk ke dalam golongan C, yakni hanya layak dipakai untuk tujuan irigasi. Berdasarkan laporan Menteri KLH, terdapat 154 macam industri di daerah kota Yogyakarta yang cara pembuangan limbahnya dibuang ke sungai dan tidak dilengkapi Instalasi Pengolahan Air Limbah (IPAL) [3]. Industri-industri berupa meubel dan industri umum, kimia dan bangunan, logam dan elektronika, pariwisata dan hotel, sandang dan kulit serta rumah sakit. Selanjutnya limbah-limbah industri tersebut ditambah limbah perkotaan dan sisa pertanian, setiap detiknya mengalir melalui sungai-sungai dan saluran-saluran perkotaan yang terus menerus mencemari perairan sungai hingga ke hilir sungai. Bilamana sisa-sisa tersebut dilepaskan ke perairan bebas, akan terjadi

perubahan nilai dari perairan itu baik kualitas maupun kuantitas, sehingga perairan dapat dianggap tercemar

Menurut Goegoe dan Domini [4], konsentrasi logam berat yang terkandung pada air sungai dan sedimen dapat digunakan sebagai indikator pencemaran sungai, dengan demikian kualitas suatu sungai dapat diketahui. Selanjutnya laporan data konsentrasi logam yang didapat dalam air dan sedimen yang terdeteksi di sepanjang sungai dapat dikembangkan menjadi laporan ilmiah yang menarik, seperti perpindahan ion logam dari badan air ke dalam sedimen.

Menurut Schnoor [5], perjalanan perpindahan ion logam dalam air ke dalam sedimen terutama yang utama melalui proses partisi air-sedimen yaitu perpindahan logam dari bentuk terlarut dalam air ke dalam sedimen dengan melalui proses penomana adsorpsi. Berdasarkan dari pernyataan di atas, maka tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui fenomena model adsorpsi ion-ion logam Mn^{2+} , Cd^{2+} dan Hg^{2+} dalam sistem air-sedimen di sepanjang sungai code, Yogyakarta. Dipilihnya logam-logam tersebut karena banyak mencemari lingkungan perairan sungai Code, dari beberapa sumber seperti limbah industri (sandang, elektronika dan kulit seperti Hg, Mn, Cr, Cd, Cu), pertanian (As, Cd, Mn, Zn dan Se) dan domestik (Ti, Zn, Se, Hg, As) serta keberadaannya yang berlebihan di sungai dapat mengganggu kehidupan ekosistem sungai Code [3]. Selanjutnya penelitian ini diharapkan dapat

* Corresponding author. Tel: +62-274-488435
Fax: +6281328658366; Email address : muzakky@yahoo.com

memberikan informasi terhadap rona awal Code, dinamika dan nasib ion logam Mn^{2+} , Cd^{2+} dan Hg^{2+} disepanjang sungai Code dari hulu hingga hilir.

Teori

Menurut Schnoor [5] perpindahan ion logam dari badan air ke dalam sedimen dapat melalui fenomena proses adsorpsi isoterm yang berdasarkan tiga model adsorpsi yaitu model partisi, Freundlich dan Langmuir seperti berikut,

Model partisi

Model ini berdasarkan diturunkan dari reaksi kesetimbangan fase cair-padat yaitu,

$$KD = \frac{[X]_{sed}}{[X]_{air}} \quad \text{atau} \quad [X]_{sed} = KD [X]_{air} \quad (1)$$

Hubungan antara $[X]_{sed}$ dan $[X]_{air}$ akan linier, bila harga koefisien determinasi (R^2) mendekati 1. Notasi X menggambarkan konsentrasi ion logam, $[X]_{sed}$ merupakan konsentrasi ion logam di dalam sedimen (mg/l), $[X]_{air}$ adalah konsentrasi ion logam di dalam sedimen (mg/kg) dan KD merupakan koefisien partisi antara fasa padat dan cair.

Model Freundlich

Model ini merupakan modifikasi model KD, dan hanya berlaku pada permukaan adsorbat yang heterogen dan proses adsorpsi yang terjadi lebih dari satu permukaan, maka notasi $(1/n)$ berlaku dengan $n > 1$.

$$[X]_{sed} = K_f [X]_{air}^{1/n} \quad \text{atau} \quad \log [C]_{sed} = \frac{1}{n} \log [X]_{air} + \log K_f \quad (3)$$

Akibatnya hubungan antara $\log [C]_{sed}$ dan $\log [X]_{air}$ pada persamaan (3) akan linier, dengan $1/n$ sebagai slope dan $\log K_f$ intersep, maka n merupakan jumlah

permukaan adsorpsi dan K_f merupakan konstante Freundlich.

Model Langmuir

Model ini biasanya terjadi pada adsorpsi kimia, dan proses adsorpsi biasanya hanya terjadi di daerah satu permukaan yang dinyatakan dengan,

$$\frac{[C]_{air}}{[C]_{sed}} = \frac{1}{K_L b} + \frac{[C]_{air}}{b} \quad (4)$$

Kemudian berdasarkan pada persamaan (4) kurva antara $\frac{[C]_{air}}{[C]_{sed}}$ dengan $[C]_{air}$, maka akan linier, dengan

$1/b$ merupakan slope dan $\frac{1}{K_L b}$ adalah intersep.

Notasi b merupakan kapasitas adsorpsi, K_L konstanta kesetimbangan adsorpsi, maka energi adsorpsi (E_{ads}) dapat dihitung dengan,

$$E_{ads} = RT \ln K_L \quad (5)$$

Notasi R merupakan tetapan gas ideal (8,314 J/K.mol), T suhu dalam derajat Kelvin. Bila suatu adsorpsi berlangsung sebagai kimisorpsi, maka energi adsorsinya harus lebih besar dari 20,92 kJ/mol [6]

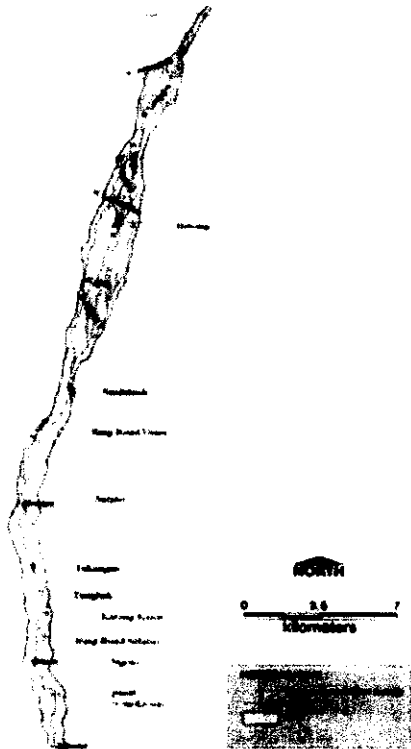
METODE PENELITIAN

Lokasi Penelitian

Penelitian ini dilakukan dengan mengambil 11 lokasi yaitu dari hulu sampai hilir sungai Code Yogyakarta. Berdasarkan letak geografis yang diukur menggunakan alat GPS V (*Global Positioning System*), personal navigator buatan "Garmin", yang diukur langsung di lokasi lapangan, dengan hasil posisi letak bujur timur dan lintang selatan dapat dilihat pada tabel 1 dan Gambar 1.

Tabel 1. Letak geografi lokasi Penelitian

Stasiun	Lokasi	Bujur Timur	Lintang Selatan
1	Mata air Turgo	110°25' 566"	07° 35' 065"
2	Jembatan. Boyong	110° 24' 750"	07° 37' 436 "
3	Jembatan Ngentak.	110° 23' 359"	07° 43' 365"
4	Jembatan Ringroad utara	110° 22'499"	07° 45' 108"
5	Jembatan Sarjito	110° 22' 223"	07° 46' 720"
6	Jembatan Tukangan	110° 22'182"	07° 47' 648"
7	Jembatan Tungkak	110° 22' 478"	07° 48' 927"
8	Jembatan Karangkajen	110° 22' 511"	07° 49' 529"
9	Jembatan Ringroad selatan	110° 22' 517"	07° 50' 176"
10	Jembatan Ngoto	110° 22' 519"	07° 50' 527"
11	Jembatan Pacar, Wonokromo	110°22' 999"	07° 52' 361"



Alat

Bahan-bahan

sedimen estuari dari BNS, no.1646, aseton teknis, HNO_3 dan aquades buatan laboratorium PTAPB-Batan, Yogyakarta.

Prosedur Kerja

Pengambilan Sampel

Pengambilan sampel diambil pada bulan Agustus 2005, dengan hari yang sama dari daerah hulu hingga hilir sungai Code. Sampel berupa air dimasukkan ke dalam jerigen air kapasitas 5 L kemudian ditetesi $\text{HNO}_3 \pm 5 \text{ mL}$, hingga mempunyai pH 1. Sampel sedimen dimasukkan dalam kantong plastik dan diberi label sesuai dengan lokasi.

Preparasi sampel air

Preparasi sampel air dilakukan pada masing-masing lokasi sebelum siap dikenakan iradiasi. Hal ini dilakukan untuk mencegah sampel terkontaminasi dengan bahan atau peralatan lain. Sampel air dalam jerigen diambil 1 L untuk disaring kotorannya dengan kertas saring (Whatman 40) sehingga kotoran yang terdapat di dalamnya terbuang. Air sungai hasil penyaringan sebanyak 1 L tersebut kemudian dipekatkan 50 kali dengan alat pendingin kering, menjadi 20 mL dan dari sampel tersebut diambil sebanyak 1 mL dimasukkan dalam vial dan ditutup, selanjutnya masing-masing vial dimasukkan dalam kelongsong dan siap untuk dilakukan iradiasi dengan reaktor Kartini.

Preparasi sampel sedimen dan SRM

Sampel sedimen dibersihkan dari kotoran, kemudian dikeringkan pada suhu ruangan. Sedimen kering ditumbuk dalam lumpang *stainless steel*, selanjutnya sampel sedimen diayak dengan ukuran 100 mesh. Selanjutnya sedimen dihomogenkan dan disimpan dalam plastik klip berlabel. Sebanyak masing-masing 0,2 g cuplikan dan standar SRM dari BNS, no. 1646 dimasukkan ke dalam vial, dan selanjutnya vial dimasukkan kelongsong dan siap untuk diiradiasi dengan reaktor Kartini.

Persiapan Iradiasi

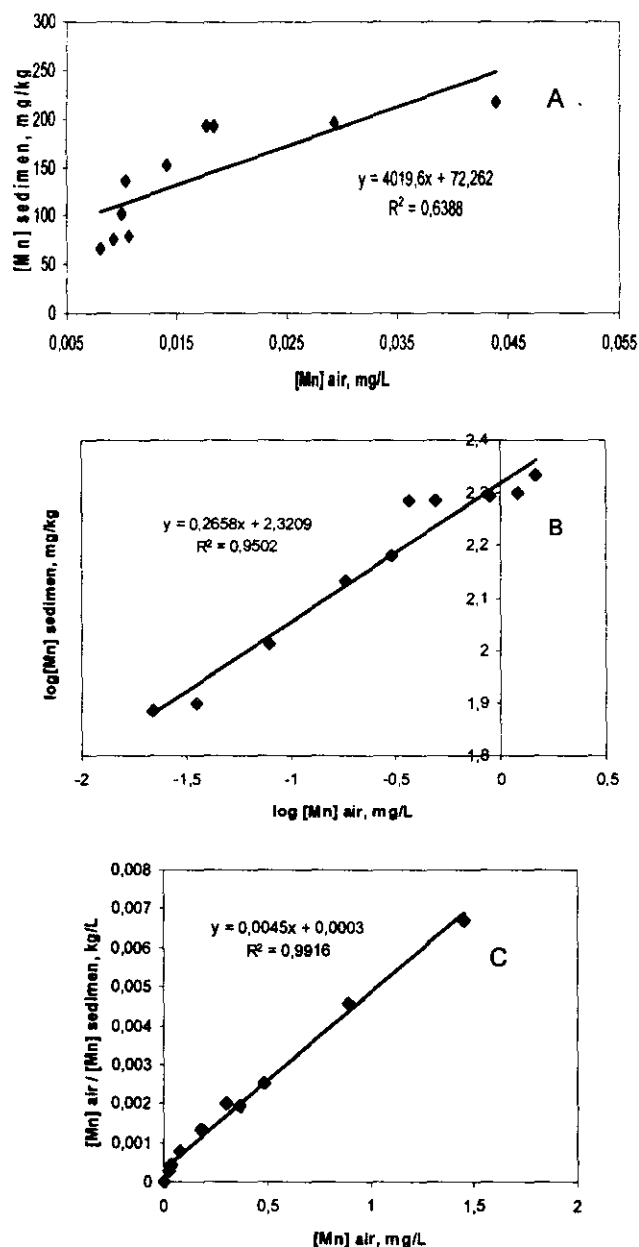
Sampel air dan sedimen yang telah dimasukkan dalam vial, dibungkus dengan plastik klip dan dimasukkan dalam kelongsongan dan ditutup rapat. Pada penelitian ini tiap-tiap kelongsongan yang dipersiapkan terdiri dari sampel sedimen, air, vial kosong dan sampel standar dalam satu kelongsong yang diatur sedemikian rupa sehingga diperkirakan iradiasi dalam teras reaktor mempunyai fluks neutron yang sama. Kelongsongan yang telah dipersiapkan dimasukkan ke dalam fasilitas iradiasi Lazy Susan selama 12 jam. Setelah di iradiasi kelongsongan dikeluarkan dari reaktor untuk didinginkan selama ± 4

hari dan siap untuk dicacah dengan spektrometer gamma.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Fenomena perpindahan ion logam dari badan air ke dalam sedimen yang kaya akan bahan organik biasanya melalui proses adsorpsi isoterm berdasarkan tiga model yaitu partisi, Freundlich atau Langmuir. Model perpindahan tersebut berlaku untuk ion logam yang berada dekat di dasar sungai, sehingga diperkirakan pengaruh debit air atau arus sungai dapat diabaikan dengan demikian kesetimbangan akan mudah tercapai [5]. Pada Gambar 2 (A-C) dapat ditampilkan hasil pemodelan perpindahan ion logam Mn^{2+} dari badan air ke dalam sedimen di sepanjang sungai Code berdasarkan tiga macam model yaitu partisi, Freundlich dan Langmuir. Dari ke tiga model tersebut ternyata pada gambar 2A hingga 2C tersebut ke tiga model khususnya untuk ion logam Mn^{2+} semuanya mempunyai harga koefisien determinasi lebih besar dari 0,6 [6]. Akibatnya hubungan antara konsentrasi ion logam dalam air dengan konsentrasi di dalam sedimen cukup signifikan dan linear [6], akibatnya dapat diperkirakan logam Mn^{2+} akan berpindah ke dalam sedimen. Kemudian berdasarkan model adsorpsi isoterm Langmuir (Gambar 2C), yang mempunyai harga koefisien determinasi 0,9916 berarti proses perpindahan logam Mn^{2+} di sepanjang sungai Code mengikuti model adsorpsi Langmuir. Model Langmuir tersebut ini terpilih karena harga koefisien determinasi (R^2) paling besar bila dibandingkan dengan model partisi ataupun Freundlich, dengan demikian proses perpindahan ion logam Mn^{2+} ke dalam sedimen akan mengikuti adsorpsi secara kimisorpsi. Hal ini terbukti dengan perhitungan energi adsorsinya (persamaan 5) didapat sebesar 20,95 kJ/mol [7].

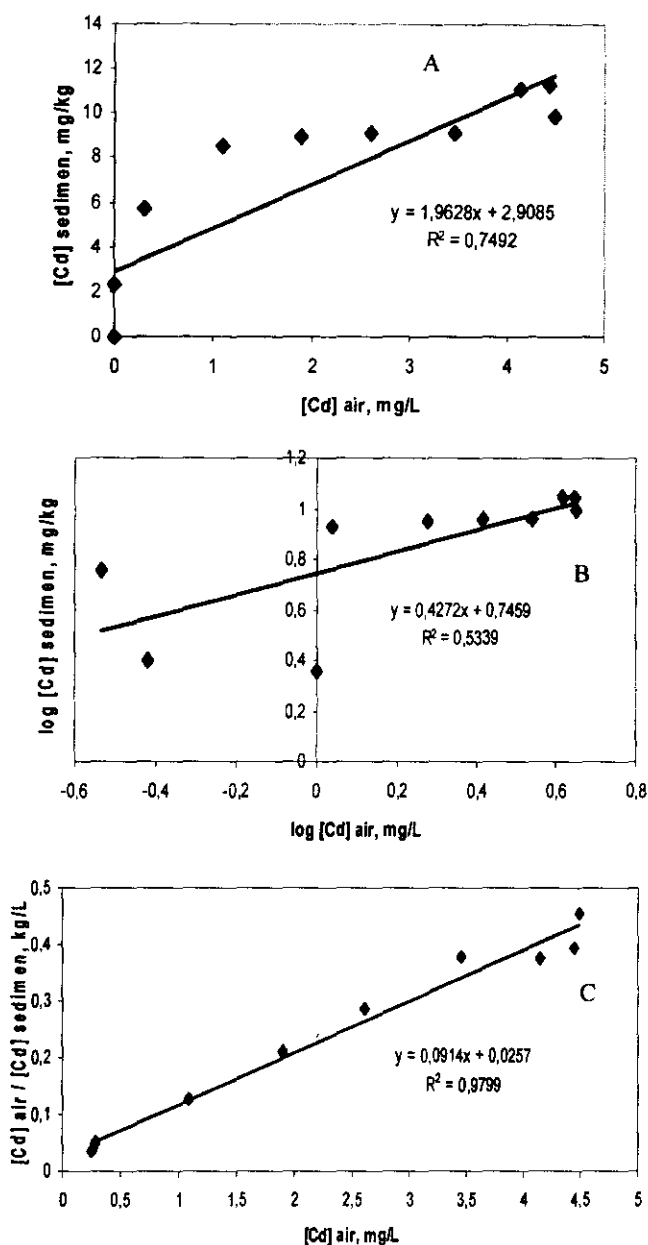
Selanjutnya model perpindahan untuk ion logam Cd^{2+} ke dalam sedimen di sepanjang sungai Code juga dapat dimodelkan ke dalam adsorpsi isoterm partisi, Freundlich dan Langmuir masing-masing dapat dilihat pada Gambar 3 (A-C). Pada Gambar tersebut ternyata hubungan antara konsentrasi logam Cd^{2+} dalam air dengan konsentrasinya di dalam sedimen di sepanjang sungai Code (Gambar 3A), mempunyai harga koefisien determinasi lebih besar dari 0,6 [6]. Akibatnya diperkirakan ion logam Cd^{2+} juga akan berpindah ke dalam sedimen. Berdasarkan harga koefisien determinasi (R^2) dari ketiga model tersebut, ternyata model adsorpsi Langmuir (Gambar 3C) mempunyai harga paling tinggi yaitu 0,9799. Akibatnya proses perpindahan logam Cd^{2+} ke dalam sedimen di sepanjang sungai Code juga mengikuti model adsorpsi Langmuir. Selanjutnya dari perhitungan energi adsorpsi (persamaan 5) ternyata didapat harga 16,85 kJ/mol. Karena energi adsorsinya < 20 kJ/mol, berarti hal ini untuk ion logam Cd^{2+} proses perpindahan ke dalam sedimen akan



Gambar 2. Model adsorpsi isotermal ion logam Mn^{2+} di sepanjang sungai Code, (A) model partisi, (B) model Freundlich dan (C) model Langmuir.

mengikuti adsorpsi secara fisisorpsi [7].

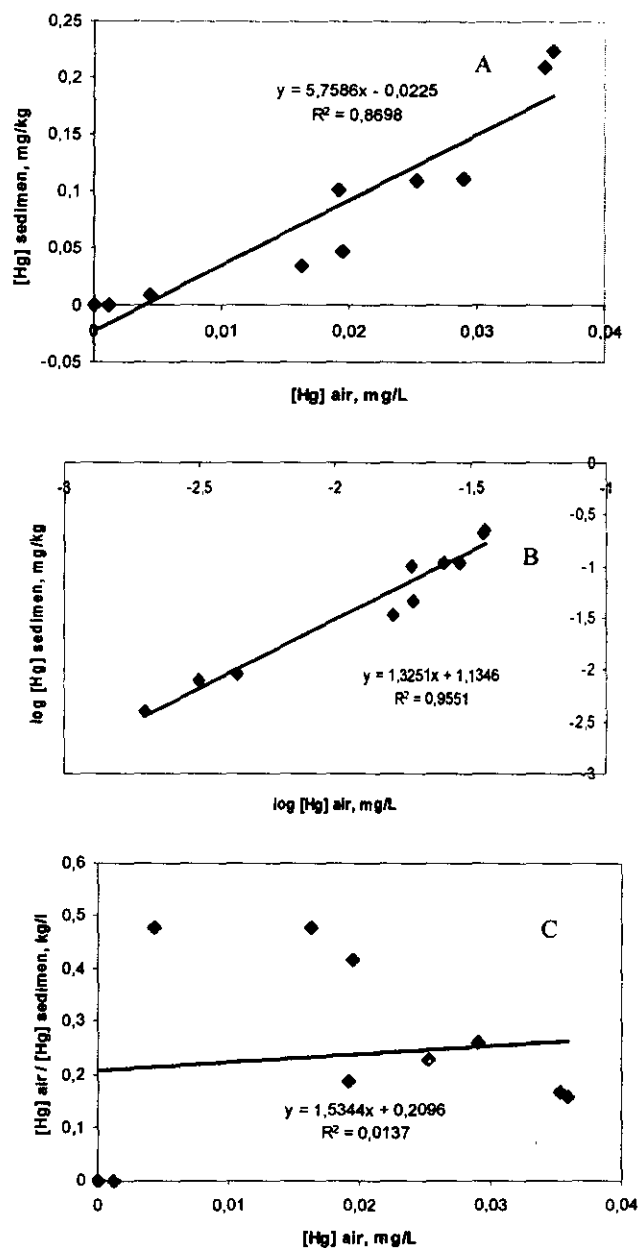
Jadi walaupun ion logam Mn^{2+} dan ion logam Cd^{2+} proses perpindahannya sama-sama mengikuti model Langmuir, ikatannya dalam sedimen berbeda. Hal ini terlihat dengan terbukti berbeda pada harga energi adsorsinya, sehingga diperkirakan ion logam Mn^{2+} akan mempunyai ikatan yang lebih kuat dari pada ion logam Cd^{2+} . Fenomena ini ternyata tidak menyalahi pada teori "Hard and Soft Acid and Base" (HSAB) yang



Gambar 3. Model adsorpsi isotermal logam Cd di sepanjang sungai Code, (A) model partisi, (B) model Freundlich dan (C) model Langmuir.

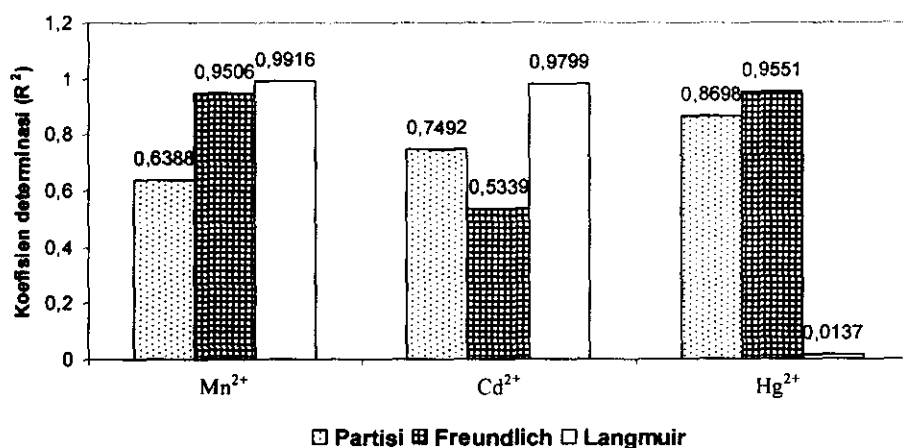
menyatakan bahwa logam Mn masuk kedalam golongan intermediate, sedangkan logam Cd masuk kedalam golongan "Soft" [8].

Selanjutnya pada Gambar 4 (A-C) berikut dapat diperlihatkan bahwa hubungan antara ion logam Hg^{2+} dalam air dengan konsentrasinya di dalam sedimen yang berdasarkan model partisi (gambar 4A), ternyata mempunyai harga koefisien determinasi lebih besar dari 0,6 [6]. Akibatnya hubungan tersebut cukup signifikan



Gambar 4. Model adsorpsi isotermal logam Hg di sepanjang sungai Code, (A) model partisi, (B).model Freundlich dan (C) model Langmuir

dan linier, maka diperkirakan ion logam Hg^{2+} juga akan mengalami perpindahan dari badan air ke dalam sedimen. Selanjutnya bila ke tiga harga koefisien determinasi dibandingkan seperti pada Gambar 5, ternyata untuk logam Hg^{2+} model Freundlich mempunyai harga paling tinggi dibandingkan dengan model partisi maupun Langmuir. Akibatnya proses perpindahan ion logam Hg^{2+} ke dalam sedimen diperkirakan mengikuti model adsorpsi Freundlich [4].



Gambar 5. Harga koefisien determinasi (R^2) pada model perpindahan ion logam Mn^{2+} , Cd^{2+} dan Hg^{2+}

Selanjutnya dengan dipilihnya perpindahan ion logam Hg^{2+} kedalam sedimen mengikuti model adsorpsi Freundlich, berarti ikatannya ke dalam sedimen mempunyai ikatan yang tidak spesifik dan lebih lemah dari pada ion logam Mn^{2+} atau ion logam Cd^{2+} [5]. Jadi berdasarkan hasil evaluasi di atas, logam Mn^{2+} termasuk pada golongan "intermediate" dengan harga energi adsorsinya 20,95 kJ/mol, Cd masuk golongan "Soft" dan energi adsorsinya 16,85 kJ/mol, sedangkan Hg^{2+} ikatannya adsorpsinya tidak spesifik dan lemah. Dengan demikian dapat ditarik kesimpulan bahwa urutan ikatan logam tersebut di dalam sedimen sungai Code adalah $Mn^{2+} > Cd^{2+}$, sedangkan Hg^{2+} tidak dapat ditentukan energinya. Ternyata hal ini sesuai dengan urutan harga "Parameter Pearson's Hardness", yaitu ion $Mn^{2+} = 0,123$; ion $Cd^{2+} = 0,081$ dan ion $Hg^{2+} = 0,064$ [7]

KESIMPULAN

Perpindahan ion logam Mn^{2+} , Cd^{2+} dan Hg^{2+} dari badan air ke dalam sedimen dapat dimodelkan berdasarkan model adsorpsi partisi, Freundlich dan model Langmuir. Ternyata perpindahan ion logam Mn^{2+} dan Cd^{2+} ke dalam sedimen akan mengikuti model adsorpsi Langmuir, dengan koefisien determinasi (R^2) masing-masing sebesar 0,9916 dan 0,9799, sedangkan harga energi adsorsinya adalah 20,95 kJ/mol dan 16,85 kJ/mol. Perpindahan ion logam Hg^{2+} ternyata akan cenderung mengikuti model adsorpsi Freundlich. Berdasarkan energi adsorpsi, ikatan untuk ion logam Mn^{2+}

kedalam sedimen akan berupa kimisorpsi, sedangkan ion logam Cd^{2+} lebih cenderung berupa fisisorpsi, dan kekuatan ikatannya dapat diurutkan sebagai $Mn^{2+} > Cd^{2+}$ sedangkan logam Hg energinya tidak dapat ditentukan.

DAFTAR PUSTAKA

1. Wardhana, W.A., 2004., *Dampak Pencemaran Lingkungan*, Penerbit ANDI Yogyakarta.
2. Anonim, 2005, *Laporan Monitoring Kualitas Air, Balai PSDA Progo, Opak, Oyo dan Code*.
3. Hanun, S.A., 2007, *Laporan Kualitas Perairan Sungai di Daerah Istimewa Yogyakarta*, Seminar Laporan Kementerian KLH Pasca Gempa 27 Mei 2006.
4. Goegoen, C. and Domini, J., 2003, *Appl. Geochem.*, 18, 457-470.
5. Schnoor, J., 1996, *Environmental Modeling*, John Wiley & Son, Inc., New York
6. Mendenhall, W. and Sincich, T., 2003, *Statistic for Engineering and the Sciences*, Prentice-Hall International, Inc., New Jersey.
7. Stumm, W. and Morgan, J.J., 1991, *Aquatic Chemistry, An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Water*, John Wiley & Sons, New York.
8. Martell, A.E. and Hancock, R.D., 1996, *Metal Complexes in Aqueous Solutions*, Plenum Press, New York.